

# 冷冻处理硝酸纤维素稀溶液 对其内部结构影响的热分析研究

李利<sup>1,2</sup>, 杨琥<sup>3</sup>, 程榕时<sup>3</sup>

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

(2. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

(3. 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 高分子科学与工程系, 江苏 南京 210093)

**[摘要]** 硝酸纤维素(NC)的丙酮稀溶液经过循环冷冻-融化处理后,对其内部结构运用热分析方法进行了初步研究,并通过放热速率方程法对 NC 样品热分解过程的动力学机理进行了探索. 从而认为低温处理会导致 NC 分子链发生内缔合.

**[关键词]** 硝酸纤维素, 循环冷冻-融化处理, 示差扫描量热法, 内部结构

**[中图分类号]** O631.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)02-0052-03

## DSC Analysis of the Effect of Cryogenic Treatment on the Inner Structure of Nitrocellulose in Dilute Solution

Li Li<sup>1,2</sup>, Yang Hu<sup>3</sup>, Cheng Rongshi<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Jiangsu Engineering Research Center for Bio-Medical Function Materials, Nanjing 210097, China)

(3. Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science and Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The effect of cryogenic treatment on the inner structure of Nitrocellulose (NC) in its dilute acetone solution is studied by differential scanning calorimetric measurement. Based on the experimental results, the dynamic mechanism of thermo-decomposition of the NC sample is discussed. It is believed that the cryogenic treatment on NC dilute solution will induce NC associating in solution.

**Key words:** Nitrocellulose, cryogenic treatment, differential scanning calorimetry, inner structure

高分子溶液在稀溶液区域内主要是以单链形式存在的,由于高分子不能被汽化,在稀溶液中研究高分子链的结构性质具有重要意义. 高分子稀溶液经冷冻或加热等不同方法处理后其物理性质往往会发生改变. 这种改变既可能对应于溶液中高分子链构象或聚集态的物理变化,也可能对应于高分子链的缔合或降解等化学变化. 深入探索高分子在稀溶液中不同条件下微观结构以及各种处理方法所引起的高分子溶液物理性质的变化规律,对了解各种极端使用条件对高分子材料结构和性能的影响有着十分重要的理论及实际意义.

纤维素及其衍生物是与人类生活结合最为密切的一类高分子化合物,特别是近年将其用于具有分离作用的功能高分子材料方面的研究尤为活跃<sup>[1,2]</sup>. 最近,李利等<sup>[3,4]</sup>分别对乙基纤维素和硝酸纤维素的 THF 稀溶液进行了循环冷冻处理,通过粘度测量和 SEC 分析发现其流体力学体积随循环冷冻处理次数的增加而减小,这被认为是由于低温处理导致了分子链发生收缩,高分子链由伸展构象转变为收缩构象引起高分子流体力学体积的改变. 为了进一步研究 NC 经循环冷冻处理后的内部结构,本文对冷冻前后的 NC 样品进行了热分析,将分析结果进行了动力学参数计算和机理推断,从而对于可能的内部结构变化进行了

收稿日期: 2005-08-24.

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(05KJB610068),江苏省高校高新技术成果转化项目(JH03-013),江苏省教育厅基地建设项目(JHjd03-008).

作者简介: 李利, 1970—, 博士, 副教授, 主要从事高分子物理及功能高分子材料的教学与研究. E-mail: lili3@njnu.edu.cn

讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 样品与设备

所用样品均为市售.硝酸纤维素样品含氮量  $N\% = 12.6$ ,  $M_w = 17.4 \times 10^4$ ,  $M_n = 7.57 \times 10^4$ .经两次再沉淀提纯备用.分析纯丙酮用无水氯化钙除水后,蒸馏提取丙酮  $56-57^\circ\text{C}$  馏分备用.

用 NC 与丙酮配制成  $1.05 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$  的溶液,分为两份,密封静置 1 d.一份用作参比,记为溶液  $N_c$ ;另一份浸入装有液氮的保温筒中冷冻至完全凝固,然后在室温水浴中化冻.如此循环冷冻 40 次.记为溶液  $N_f$ .将  $N_c$  和  $N_f$  溶液用真空干燥法提取溶质,分别命名为:参考样与冷冻样,用于 DSC 测试.

DSC 测试所用仪器为日本产 Shimadzu DSC-50 型差示扫描量热仪,仪器灵敏度为其输出单位的  $1/1000$ .测试时采用纯氮气环境,  $N_2$  流率为  $20 \text{ mL/min}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C/min}$ .

### 1.2 结果与分析

图 1 给出了 NC 参比样和冷冻样的 DSC 曲线.两条曲线都已进行了重量归一化处理. NC 参比样和冷冻样的 DSC 曲线外观上没有明显差别,但定量比较可见,参比样的放热峰高度(最大放热速率)约为  $17.5 \text{ W/g}$ ,峰面积(放热量)为  $2244 \text{ J/g}$ ;而冷冻样的放热峰高度约为  $14 \text{ W/g}$ ,峰面积为  $1814 \text{ J/g}$ ,参比样的分解放热峰不论在高度上还是面积上都比冷冻样的大.也就是说,参比样的热分解反应比冷冻样的更为剧烈.那么是什么原因抑制了 NC 冷冻样的热分解反应呢?最大的可能性就是其内部形成了结晶或氢键之类的缔合结构.已有的研究结果表明<sup>[4]</sup>:循环冷冻处理可以引起 NC 高分子链流体力学体积变小.如果这种变小是因为 NC 分子发生了降解,那么由于降解作用破坏了 NC 大分子中相当一部分原有的化学键,冷冻样的热分解就应变得更加容易而不是更难.图 2 给出了未经溶解的 NC 原始样的 DSC 和 TG 曲线.其中 DSC 数据已进行了重量归一化,读图后可知,NC 原始样 DSC 曲线的放热峰高度约为  $16.4 \text{ W/g}$ ,介于 NC 参比样和冷冻样之间;峰面积(放热量)为  $1808 \text{ J/g}$ ,小于溶解过的样品.这说明 NC 原始样原有的内缔合度比较高,但在溶解过程中原有的晶相结构被破坏,经过冷冻后内缔合度有所回升.不过在溶液中形成的内缔合与原始样中原有的内缔合可能会有一些差异,加之溶解前后 NC 非晶相部分的聚集态结构也会有所变化,因此溶解前后 NC 的 DSC 曲线的放热峰形状会略有不同.比较原始样和从溶液中回收样的放热峰形状可见,回收样的放热峰底部更宽一些.从图 2 中的 TG 曲线可知,NC 热分解的失重过程与放热过程同时发生在约  $175^\circ\text{C}$ .在  $202^\circ\text{C}$  时失重已达  $80\%$  左右,到  $450^\circ\text{C}$  时余重百分率还剩  $1.7\%$  左右.由于 NC 热分解反应的放热和失重过程是同时、同步进行的,因此可以通过其 DSC 数据对其分解机理进行动力学分析.

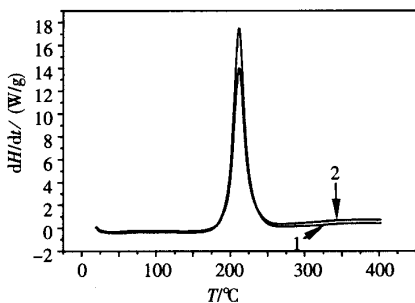


图 1 NC 参比样(1)和冷冻样(2)的 DSC 曲线

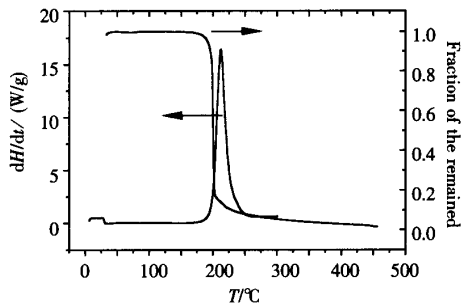


图 2 NC 原始样品的 DSC 和 TG 曲线

首先用简化的一级反应动力学方程来计算 NC 样品的表观分解活化能:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha) \quad (1)$$

这里,  $\alpha$  为已反应分数,  $E_a$  为表观活化能,  $A$  是指前因子,  $R$  为普适气体恒量.

计算的结果, NC 参比样的表观活化能为  $128.5 \text{ kJ/mol}$ , NC 冷冻样的表观活化能为  $130.7 \text{ kJ/mol}$ , 而 NC 原始样的表观活化能为  $200.4 \text{ kJ/mol}$ . 这表明 3 种样品的热稳定性排序为: 原始样 > 冷冻样 > 参比样. 由于样品都是同一种物质, 因此影响其热稳定性的因素只能是聚集态结构, 即内缔合或交联的程度, 而对

于 NC 来说,应该是内缔合度.内缔合度越大,热稳定性越好.

为了进一步验证这一结论,下面用胡荣祖等<sup>[5,6]</sup>提出的放热速率方程法计算程序对样品热分解过程的动力学机理进行了分析.这种方法是采用 15 种代表各类常见反应机理的机理函数<sup>[5,6]</sup>来对样品的 DSC 数据进行模拟,根据能得到收敛解的函数形式及算得的参数,分析其分解机理.计算结果表明,对于所有 3 个 NC 样品,都能得到收敛解的机理函数共有 5 种(见表 1).函数中的  $\alpha^m$ 、 $(1-\alpha)^n$  和  $[-\ln(1-\alpha)]^k$  3 项分别反映了一维扩散、分子反应和随机成核的反应机理<sup>[7]</sup>.其中  $\alpha^m$  项代表了反应初期固相受热后若干反应中心的形成和扩散过程,由于反应初期的  $\alpha$  值远小于 1,所以指数  $m$  越大,该项对反应进程的抑制越明显,也就是说反应中心的形成和扩散越困难.从表 1 的计算结果可见,3 个 NC 样品中  $m$  值的大小顺序为:原始样 > 冷冻样 > 参比样,这说明在原始样中反应中心的形成和扩散最为困难,其次是冷冻样,而在参比样中相对最为容易.函数中的  $(1-\alpha)^n$  项为分子反应项,其中指数  $n$  为分解反应的表现反应级数, $n$  值越大,说明反应在表观上涉及的分子数越多.由计算结果可知,3 个 NC 样品中  $n$  值的大小顺序基本为:参比样 > 冷冻样 > 原始样,这说明参比样中涉及的分子数最多,冷冻样次之,原始样中相对最少.函数中的  $[-\ln(1-\alpha)]^k$  项反映了样品热分解过程中伴随的随机成核行为.从表 1 的计算结果可知,3 种样品的  $k$  值皆为负数,这样  $k$  的绝对值越大,该项对反应进程的抑制越明显.3 个 NC 样品中  $k$  绝对值的大小顺序为:原始样 > 冷冻样 > 参比样,这说明在原始样的热分解过程中随机成核行为最为显著,冷冻样次之,参比样中相对最弱.由上面的分析结果不难看出,3 种 NC 样品在热分解行为上的差异是由于其内部的内缔合度不同所造成的,NC 原始样的内缔合度最高,因此其分子的活动性最弱,热稳定性最好.NC 冷冻样的内缔合度居于其次,参比样的内缔合度最低.

表 1 3 种 NC 样品的机理函数分析结果

机理函数	$n, m, k$ 的值		
	参比样	冷冻样	原始样
$(1-\alpha)^n$	$n = 1.46$	$n = 1.43$	$n = 1.62$
$[1-\ln(1-\alpha)]^k$	$k = -6.78$	$k = -7.36$	—
$(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^k$	$n = 1.24, k = -1.67$	$n = 1.17, k = -2.25$	$n = 1.16, k = -2.88$
$\alpha^m[-\ln(1-\alpha)]^k$	—	—	$m = 4.68, k = -3.89$
$\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^k$	$n = 0.62, m = 2.51, k = -1.85$	$n = 0.56, m = 2.66, k = -1.94$	$n = 0.39, m = 3.42, k = -2.75$

2 结论

DSC 的分析结果表明冷冻处理后的 NC 溶液其溶质的内缔合度比未冷冻的 NC 溶液高.这说明冷冻处理可以促使 NC 稀溶液中溶质分子的内缔合.另外 NC 样品在配成溶液之前本身具有一定的内缔合度,配成溶液后,原有的超分子结构和晶态结构大部分被溶剂化作用破坏掉了,在冷冻过程中重新形成的内缔合结构较原有的内缔合结构在程度上要低一些.

[参考文献]

[1] 刘月启,刘霞,蒋生祥,等. 联苯类对映体在纤维素类手性固定相上的高效液相色谱法直接拆分[J]. 化学学报, 2000, 58(11): 1424-1428.

[2] 邵保海,徐秀珠,吕建德,等. 三种甲氧基黄酮在纤维素衍生物手性柱上的对映体分离及手性识别机理研究[J]. 化学学报, 2003, 61(3): 440-444.

[3] 李利,杨琥,程谔时,等. 高低温处理对乙基纤维素稀溶液特性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2378-2381.

[4] Li Li, Yang Hu, Cheng Rongshi, et al. Effect of cryogenic and heating treatment on the solution properties of nitrocellulose [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2005, 23(1): 119-122.

[5] 胡荣祖,董海山,高胜利,等. 从《含能材料热谱集》中的 DSC 谱采集数据和计算动力学参数的几个问题[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 165-167.

[6] 张同来,胡荣祖,李福平. 含能材料的一种非等温反应动力学处理方法[J]. 含能材料, 1994, 2(2): 19-24.

[7] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.

[责任编辑:丁蓉]